

Nem-fluoreszcens specieszek detektálására makrociklusoknak (ciklodextrinek, kalixarének, kukurbiturilok) fluoreszcens festékekkel alkotott gazda-vendég komplexei is alkalmasak lehetnek, feltéve, hogy a szabad és a komplexált festék fluoreszcencia-színképe erősen különbözik, és a makrociklus az analitot is megkötí. Az ilyen rendszerekben az analit részben kiszorítja a gazdamolekulából a festéket, növelve a szabad festék hozzájárulását a fluoreszcencia-jelhez. A detektálási elv a biokémiában jól ismert „fluorescent displacement assay” (FDA).

Az FDA-t, mint spektroszkópiai detektálási módszert, először vízzeloldható kalixarén-oxazin 1 gazda-vendég komplexszel próbáltuk ki, amely alkalmasnak bizonyult tetraalkil-ammónium ionok kimutatására [19]. Az utóbbi időben részletesen tanulmányoztuk a pillérarén – új típusú makrociklusok – komplexképzését stilbazólium festékekkel [20]. Az egyik választott festék, amely vizes oldatban csak gyengén fluoreszkál, a karboxilátcsoportokkal vízzeloldhatóvá tett pillér[5]arén üregébe zárva erősen fluoreszkált (4. ábra). A festék és a pillérarén tartalmazó vizes oldathoz bipiridinium-sót (a paraquat herbicid hatóanyagát) adagolva a fluoreszcencia gyengült, a rendszert tehát „on-off” típusú FDA-ként működött.

Néhány fluoreszcens szenzorunk alkalmasnak ígérkezik biomolekuláris kölcsönhatások detektálására vagy sejtfolyamatok mikroszkópos követésére. Az ilyen vizsgálatokhoz együttműködések indultak az MTA TTK biokémiai laboratóriumaival. ●●●●

IRODALOM

[1] Csikós Gy., László L., Kovács A., Molnár K., Pálfi Zs., Zboray G., Szövetani és sejtbioológiai vizsgálómódszerek, ELTE TTK Biológiai Intézet, 2012.

- [2] Kellermayer M., Magy. Kém. Lapja (2015) 70, 34–35.
 [3] A. Grofcsik, P. Baranyai, I. Bitter, A. Grün, É. Kőszegi, M. Kubinyi, K. Pál, T. Vidóczy, J. Mol. Struct. (2002) 614, 69–73.
 [4] A. Grofcsik, P. Baranyai, I. Bitter, V. Csokai, M. Kubinyi, K. Szegletes, J. Tatai, T. Vidóczy, J. Mol. Struct. (2004) 704, 11–15.
 [5] M. Kubinyi, T. Vidóczy, Magy. Kém. Foly. (2007) 113, 44–48.
 [6] W. J. Jones, A. Grofcsik, M. Kubinyi, D. Thomas, J. Mol. Struct. (2006) 792–793, 121–129.
 [7] M. Kubinyi, A. Grofcsik, T. Kárpáti, W. J. Jones, Chem. Phys. (2006) 322, 247–253.
 [8] K. Pál, M. Kállay, G. Köhler, H. Zhang, I. Bitter, M. Kubinyi, T. Vidóczy, G. Grabner, ChemPhysChem (2007) 8, 2627–2635.
 [9] O. Varga, M. Kubinyi, T. Vidóczy, P. Baranyai, I. Bitter, M. Kállay, J. Photochem. Photobiol. A (2009) 207, 167–172.
 [10] D. Hessz, B. Hégyel, M. Kállay, T. Vidóczy, M. Kubinyi, J. Phys. Chem. A (2014) 118, 5238–5247.
 [11] V. Csokai, M. Kádár, D. L. H. Mai, O. Varga, K. Tóth, M. Kubinyi, A. Grün, I. Bitter, Tetrahedron (2008) 64, 1058–1063.
 [12] M. Kubinyi, O. Varga, P. Baranyai, M. Kállay, R. Mizsei, G. Tárkányi, T. Vidóczy, J. Mol. Struct. (2011) 1000, 77–84.
 [13] K. Pál, M. Kállay, M. Kubinyi, P. Bakó, A. Makó, Tetrahedron: Asymmetry (2006) 18 (2007) 1521–1528.
 [14] Z. A. Mayer, M. Kállay, M. Kubinyi, G. Keglevich, V. Ujj, E. Fogassy, J. Mol. Struct. (2009) 906, 94–99.
 [15] F. Faigl, B. Mátravölgyi, Z. Erdélyi, K. Pál, D. Hessz, M. Kubinyi, Tetrahedron: Asymmetry (2010) 21, 2920–2924.
 [16] A. M. Costero, M. Colera, P. Gavina, S. Gil, M. Kubinyi, K. Pál, M. Kállay, Tetrahedron (2008) 64, 3217–3224.
 [17] Z. Rapi, P. Bakó, G. Keglevich, P. Baranyai, M. Kubinyi, O. Varga, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. (2014) 80, 253–261.
 [18] J. B. Czirok, M. Bojtár, D. Hessz, P. Baranyai, L. Drahos, M. Kubinyi, I. Bitter, Sensors Act. B (2013) 182, 280–287.
 [19] M. Kubinyi, T. Vidóczy, O. Varga, K. Nagy, I. Bitter, Appl. Spectrosc. (2005) 59, 113–118.
 [20] M. Bojtár, Z. Szakács, D. Hessz, M. Kubinyi, I. Bitter, RSC Adv. (2015) 5, 26504–26508.

Németh Péter

■ MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet | nemeth.peter@ttk.mta.hu

Az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia szerepe a nanogyémántok szerkezetének vizsgálatában

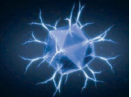
Bevezetés

A környezetünkben lévő anyagok megismeréséhez mikroszkópokat használunk, amelyek egyik legfontosabb jellemzője a felbontóképesség, vagyis az anyag azon két pontja közötti legkisebb távolság, amelyet a mikroszkóp két különálló képpontként képez le. A diffrakció miatt a leképezés során a pontok képeként korongok jelennek meg, vagyis egy mikroszkóp felbontóké-

pessége megadja, hogy milyen távolságon belül tudjuk az egyes korongokat elkülöníteni. Fénymikroszkópok esetében a felbontóképesség (d) – a Rayleigh-féle diffrakciós kritérium alapján – az alkalmazott sugárzás hullámhosszának (λ), az objektív lencse nyílásszögének, illetve a lencse és a tárgy közötti közeg törésmutatójának függvénye. Minél rövidebb az alkalmazott sugárzás hullámhossza (optimális nyílásszög esetén), annál jobb felbontás

(kisebb d) érhető el; fénymikroszkópokkal ideális esetben $\sim 0,2 \mu\text{m}$. Ez a felbontóképesség megfelel az emberi hajszál kétszázötvened részének, azonban nem elegendő egyedi atomok (a hajszál félmilliomod részének mérettartománya) vizsgálatához.

Különálló atomok azonosításhoz ultranagyfelbontású ($< 0,1 \text{ nm}$) transzmissziós elektronmikroszkópra (TEM) van szükségünk. Ilyen vizsgálat során egy nagyon vékony mintát ($< 20 \text{ nm}$) tanulmányozunk



stabilitásigényük (nagyfeszültségű tartályok) miatt kiépítésük bonyolult, és a mikroszkópok nagyon drágák. További hátrányuk, hogy a nagy dózisu elektron sugárzás hatására a legtöbb anyag erősen károsodik – ezért csak néhány anyag esetében alkalmazható.

Az ultranagyfelbontás elérésének leg hatásosabb módszere a szférikus aberráció csökkentése. Tradicionális, körszimmetrikus lencsék esetében a pozitív szférikus aberráció mm-es nagyságrendű, és lényegesen tovább nem javítható [2]. Az aberráció csökkentéséhez nem-körszimmetrikus lencsék alkalmazására van szükség. Scherzer már 1947-ben [3] kidolgozta a nem-körszimmetrikus lencsék elméleti fizikai alapjait, azonban gyakorlati alkalmazásukra csak a 1990-es évektől kezdve nyílt lehetőség; elterjedésük a 2000-es évektől indult meg. A mai modern, ultranagyfelbontású TEM-ek a szférikus aberrációt többpólusú lencerendszerük révén korrigálják, ezért ezeket a mikroszkópokat aberráció-korrigált mikroszkópoknak hívják. Alkalmazásukkal rutinszerűen elérhető az atomi felbontás számos anyagra, illetve lehetővé válik egyedi atomok azonosítása és az anyagok (mechanikai, elektromos) tulajdonságainak jobb megértése. Ultranagyfelbontású TEM-ek jelenleg Magyarországon nem elérhetők, azonban az ESTEEM2 európai kutatási infrastruktúrához (<http://esteem2.eu/>) írt pályázattal hazai kutatók számára a mikroszkópok hozzáférhetőek.

A továbbiakban az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia szerepére mutatunk rá nanogyémántok szerkezetvizsgálata kapcsán.

Természetes és mesterséges nanogyémántok

A nanogyémántok 1–100 nm méretű gyémántnanokristályok. Megtalálhatók meteoritokban, fiatal csillagok (HD 97048, Elias) környezetében, csillagközi porban (üstökösök), valamint leírták őket bizonyos – aszteroid-beccsapódáshoz köthető – üledékes rétegekből. Különösképpen fontosak az úgynevezett primitív (legkevésbé átalakult) szén meteoritokban előforduló nanogyémántok, mivel anomális nehézizotóp-összetételük arra utal, hogy Naprendszerünk keletkezésénél idősebbek, vagyis tanulmányozásukkal közelebb kerülhetünk Naprendszerünk képződési körülményeinek megértéséhez, továbbá információkat kaphatunk a nukleoszintézis folyamatáról [4]. A meteor-beccsapódáshoz

1. ábra. Egy nanogyémánt (atomi) ultranagyfelbontású elektronmikroszkópos képe. A felvételen a gyémánt szerkezetét alkotó egyedi szénatomok (világos golyók) elkülöníthetők. Két szénatom távolsága 0,089 nm. A felvétel a Popogai-kráter (Oroszország) anyagának egy nanogyémántjáról készült

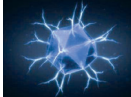
2. ábra. Új típusú szerkezeti hibák és nagyfokú szerkezeti rendezetlenség a korábban lonsdaleitként (hexagonális gyémánt) leírt gyémántmódosulat típusanyagában (Canyon Diablo, USA). Az ultranagyfelbontású kép – köszönhetően kivételes felbontóképességének – számos új típusú, {113} gyémántkret (fehér pontozott vonal) mutat, amely hibák megmagyarázzák a lonsdaleit szerkezeti sajátosságait. Az {111} és {220} rácsíksebek távolsága 0,206 és 0,126 nm

szubnanométeres területre fókuszált rövid hullámhosszú ($\lambda \sim 0,04\text{--}0,01\text{ nm}$) elektronsugárral. TEM-ek esetében a felbontóképességet (d) az alábbi képlet adja meg [1]:

$$d = A \times C_s^{1/4} \times \lambda^{3/4},$$

ahol A a megvilágítástól (koherens, részben koherens vagy inkoherens) függő konstans, C_s a szférikus aberráció (gömbi hiba, a lencse közepéről és széléről érkező su-

garak gyújtópontjának eltérése) és λ az alkalmazott elektromágneses sugárzás hullámhossza. Ideális, koherens megvilágítás-kor, minimális gömbi hiba esetében (1–1,5 mm), egy konvencionális, 200–400 kV TEM felbontóképessége $\sim 0,2\text{--}0,13\text{ nm}$. Ultranagyfelbontás eléréséhez vagy a gyorsítófeszültséget kell növelni, vagy a szférikus aberrációt csökkenteni. A nagy (1–1,25 MeV) gyorsítófeszültségű TEM-ek lehetővé teszik a 0,1 nm-es felbontást. Azonban nagy



köthető üledékes rétegből leírt gyémánt-nanokristályok jelentősége, hogy magyarázatul szolgálhatnak fajok tömeges kihalásához. Az aszteroid-beccsapódások váratlan környezeti változásokat okozhatnak, amelyek eredményeként állat- és növényfajok tűnhetnek el. Egyes kutatások feltételezik, hogy a jégkorszak végi tömeges fajkihalást (például mamutok) egy aszteroid-beccsapódás okozta [5]. Kutatók szerint a beccsapódás egyik bizonyítéka lehet az üledékreteg nanogyémántjainak jelenléte. A gyémánt jellemzői ötvöződve a nanoanyagok specifikus felületi szerkezetével kiemelkedő, új tulajdonságokkal ruházzák fel a nanogyémántokat, és így kiváló lehetőségeket teremtenek alkalmazásuknak a természet- és fizikai tudományok, valamint az orvostudomány területén. Nagy keménységük, szilárdságuk és kopási ellenállóságuk miatt különféle alkalmazásokban jelenhetnek meg, ilyenek például a kemény és ellenálló bevonatok, csiszolópapírok és motorolaj-adalékok. A nanogyémánt-adalék vékony filmet képez a motor forgó alkatrészein, ezáltal meggátolja a szennyezők lerakódását, továbbá a csúszási súrlódást forgási súrlódássá alakítja, ezáltal csökkenti az üzemanyag-fogyasztást és meghosszabbítja a motor élettartamát [6]. A félvezetőgyártás számára ideális nanoanyag, mivel vezetésávja széles és kivételesen magas a hővezető képessége. A nanogyémántokra kapcsolható funkciók csoportok széles skálája tág lehetőséget biztosít az élet tudományi hasznosíthatóságra [7]. Gyógyszerhordozókként is ígértes nanoanyagok, ezért felhasználhatók orvosi kezeléseknél, különösképpen a rákgyógyászatban.

Gyémántmódosulatok és ultranagyfelbontású TEM

Jelentőségük ellenére a nanogyémántok szerkezeti sajátosságai ellentmondások. Irodalmi adatok szerint inhomogének, különféle gyémántmódosulatokból (például lonsdaleit, i-gyémánt, m-gyémánt, n-gyémánt) állnak, amelyek tulajdonságai eltérnek a hagyományos gyémánttól. A nanoméretű gyémántmódosulatok azonosítása gyémánttól eltérő szerkezeti sajátosságok – például extra reflexiók megjelenése diffrakciós felvételeken – alapján történik. A nanoméret miatt az azonosításhoz a kutatók TEM-et használnak. Azonban a konvencionális (nem aberráció-korrigált) TEM-ek felbontása komoly korlátozó tényező. Gyémánt esetén konvencionális TEM-mel kizárólag egyetlen – a 0,206-nm periódusú {111} – rácssíkcsereget tudunk feloldani.

Ezzel szemben az ultranagyfelbontású TEM-ek lehetővé teszik, hogy leképezzünk a 0,126 nm és 0,107 nm {220, 113} periódusú rácssíkcseregeket is, illetve hogy egyedi szénatomokat is azonosítsunk (1. ábra). Bemutattuk [8], hogy ezeknek a rácssíkcseregeknek a felbontásával újfajta szerkezeti hibákat tudunk azonosítani (2. ábra), amelyek megmagyarázzák a korábban lonsdaleitként (hexagonális gyémánt) leírt gyémántmódosulat szerkezeti sajátosságait.

A lonsdaleit története mintegy fél évszázaddal ezelőtt kezdődött, amikor a kutatók egy új, hexagonális szerkezetű gyémántmódosulatot írtak le a Canyon Diabló-i (Arizona, Egyesült Államok) vasmeteoritból. A módosulatot a híres krisztallográfus, *Dame Kathleen Lonsdale* tiszteletére lonsdaleitnek nevezték el. Képződésére a beccsapódás eredményeként létrejött lökéshullám átalakító folyamatának tudták be: a lökéshullám rövid ideig tartó magas hőmérsékletet és nagy nyomást generált, amelynek hatására a vasmeteoritban lévő grafit lonsdaleit alakult. Az első leíró tanulmány megjelenése óta a lonsdaleit előfordulását meteorbeccsapódáshoz köthették, illetve beccsapódáshoz kapcsolódó tömeges kihalás (pl. dinoszauruszok és mamutok eltűnése) jelzésére használták. Az évek során a lonsdaleit az anyagtudósok figyelmének is a központjába került. Elméleti számítások arra utaltak, hogy keménysége 58%-kal felülmúlja a gyémánttét [9], vagyis alkalmas lehet iparilag hasznosítható, extrakeménységű termék előállítására. A kutatókat azonban komoly kihívás elé állította, hogy önálló, egyfázisú kristályait nem találták meg, illetve nem sikerült szintetizálni.

Az ultranagyfelbontású TEM-mérés rávilágított, hogy a meteorbeccsapódás jelzésére használt – illetve elméleti számítások szerint a gyémánt keménységét felülmúló – lonsdaleit valójában szubnanométeres skálán összenőtt köbös gyémántikerekből és rétegződési hibákból áll (2. ábra), vagyis azonos a jól ismert köbös szerkezetű gyémánttal, amely szerkezeti hibákkal bővelkedik [8]. Az új eredmény egyik következménye, hogy a számos lonsdaleit – mint gyémánttól különálló fázis – létezésén alapuló tanulmány felülvizsgálatra szorul. Az új felfedezés felveti a Canyon Diabló-i gyémántmintában megfigyelt, nagyfokú szerkezeti rendezetlenségben rejlő lehetséges anyagtudományi lehetőséget is. A szerkezet megismerése hozzájárulhat kivételes mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, ipari használatban alkalmazható termékek

(például nagy kopásállóságú, ellenálló bevonatok) előállítására.

A gyémántnanokristályok példája rámutat az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia szerkezetvizsgálati jelentőségére. A kivételes felbontás lehetővé teszi, hogy újfajta betekintést nyerjünk az anyagok szerkezetébe, és ezáltal jellemzőiket jobban megérthessük, illetve hasznos tulajdonságaikat kihasználhassuk.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS. A szerző köszönetet mond a HUMAN_MB08-1-2011-0012 mobilitási programnak, a NASA NNX10AG48G pályázatnak, a Bolyai János Kutatási Ösztöndíjnak, továbbá az Arizonai Állami Egyetem John M. Cowley nagyfelbontású elektronmikroszkópos központjának, ahol az ultranagyfelbontású felvételek készültek.

IRODALOM

- [1] Smith D. J., Development of aberration-corrected electron microscopy. *Microscopy and microanalysis* (2008) 14, 2–15.
- [2] Hetherington C. Aberration correction for TEM. *Materialstoday* (2004) 7(12), 50–55.
- [3] Scherzer O., Sparische and chromatische Korrektur von Elektronen-linsen. *Optik* (1947) 2, 114–132.
- [4] Huss G. R., Meteoritic nanodiamonds: Messengers from the stars. *Elements* (2005) 1(2), 97–100.
- [5] Kennett D.J., Kennet J. P., West A., Mercer C., Que Hee S. S., Bement L., Bunch T. E., Sellers M., Wolbach, W. S., Nanodiamonds in the Younger Dryas boundary sediment layer. *Science* (2009) 323(5910), 94–94.
- [6] http://www.nanotechlubricantsinc.com/Auto_Engine_Oil_Additive.html
- [7] Mochalin V. N., Shenderova O., Ho. D., Gogotsi Y., The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology* (2012) 7(1), 11–23.
- [8] Németh P., Garvie L.A.J., Aoki T., Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Buseck, P.R. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nature Communications* (2014) 5(5447) DOI: 10.1038/ncomms6447.
- [9] Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. Harder than diamond: Superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite. *Physical Review Letters* (2009) 102, 055503(1–4).

ÖSSZEFOGLALÁS

Németh Péter: Az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia szerepe a nanogyémántok szerkezetének vizsgálatában

Az ultranagyfelbontású elektronmikroszkópia – köszönhetően kivételes (< 0,1 nm) felbontóképességének – egyedülálló lehetőséget biztosít különféle anyagok szerkezetvizsgálatához és tulajdonságaik megértéséhez. Egyedi atomokat azonosíthatunk és lokalizálhatunk, illetve anyagok (mechanikai, elektromos) tulajdonságait alapvetően befolyásoló hibák atomi szerkezetét ismerhetjük meg. Cikkünkben az ultranagyfelbontású mikroszkópia jelentőségére mutattunk rá nanogyémántok szerkezetvizsgálati kapcsán.